


Учение об электрической проводимости растворов




Основные вопросы:

- 1. Возникновение и развитие электрохимии.**
- 2. Электрическая проводимость тканей и биологических жидкостей.**
- 3. Абсолютная скорость движения ионов.**
- 4. Удельная и молярная электропроводимости.
Закон Кольрауша.**
- 5. Кондуктометрия. Применение кондуктометрии для определения физико-химических величин и в медико-биологических исследованиях.**




Взаимосвязь электрических и химических явлений изучает электрохимия. Возникновение электрохимии как науки связано с именами Л.Гальвани, А.Вольта, В.Петрова, позднее – с именами Г.Дэви (открытие электролиза), М.Фарадея (законы электролиза), Б.Якоби (открытие гальванопластики), С.Аррениуса (теория электролитической диссоциации). Годом зарождения электрохимии считается 1791 год, когда Л.Гальвани, препарирруя лягушек, обнаружил «живое» электричество.



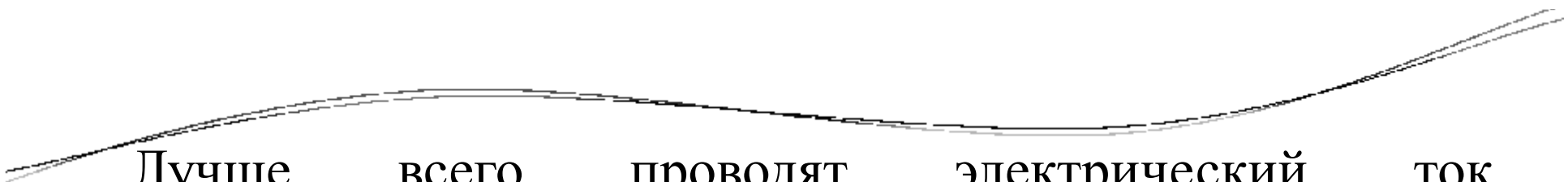
В середине XX века на границе биологии и электрохимии возникла биоэлектрохимия, которая изучает электрохимические основы работы живых систем. Основными объектами изучения биоэлектрохимии являются биологические мембраны.

Все проводники электрического тока делятся на два класса: первого и второго. Проводники первого рода – это электронные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда (электрического тока) являются электроны.



К проводникам первого рода относятся металлы. Проводники второго рода – это ионные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда являются ионы. К проводникам второго рода относятся электролиты, т.е. такие вещества, которые в растворах или расплавах проводят электрический ток.

Внутренняя среда животных и человека обладает ионной проводимостью.




Лучше всего проводят электрический ток биологические жидкости и ткани, содержащие относительно большие концентрации высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, мышечная ткань. Плохими проводниками электрического тока являются нервная ткань, кожа, сухожилия. Костная ткань является диэлектриком.

Электрическая проводимость кожи и внутренних органов может изменяться при различных патологических состояниях. Например, при воспалительных процессах электрическая проводимость тканей уменьшается. Резким уменьшением электропроводимости сопровождается процесс превращения нормальных клеток в опухолевые. Все это важно для постановки диагноза.

Абсолютная скорость движения ионов

В растворах электролитов сольватированные ионы находятся в беспорядочном движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производят при градиенте потенциала поля 1 В/м. Для этих условий скорость движения ионов называют абсолютной, обозначают буквой ω и выражают в $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Абсолютная скорость движения иона — это расстояние в метрах, которое проходит ион за 1 с при градиенте потенциала 1В/м. Численные значения абсолютных скоростей движения ионов в данном растворителе зависят только от их природы и температуры.




Для оценки способности ионов к перемещению под действием внешнего поля пользуются также количественной характеристикой – подвижностью ионов (U). Подвижность иона представляет собой произведение числа Фарадея ($F = 96465 \text{ В}\cdot\text{с}\cdot\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}$) на абсолютную скорость движения иона и выражается в $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$:

$$U = F \cdot \omega$$

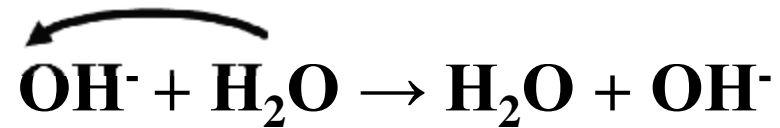
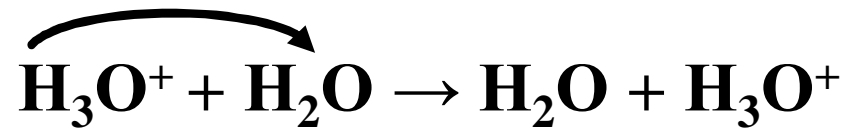
Значения абсолютных скоростей движения и подвижностей ионов при 25°C представлены в таблице.

*Абсолютная скорость движения и подвижностей
ионов при 25⁰С*

Катион	w $m^2 \times B^{-1} \times c^{-1}$	U $cm \times m^2 \times mоль^{-1}$	Анион	w $m^2 \times B^{-1} \times c^{-1}$ 1	U $cm \times m^2 \times mоль^{-1}$ -1
H ⁺	$36,3 \times 10^{-8}$	$349,9 \times 10^{-4}$	ОН ⁻	$20,6 \times 10^{-8}$	$199,2 \times 10^{-4}$
Li ⁺	$4,0 \times 10^{-8}$	$38,7 \times 10^{-4}$	F ⁻	$5,7 \times 10^{-8}$	$55,4 \times 10^{-4}$
Na ⁺	$5,2 \times 10^{-8}$	$50,3 \times 10^{-4}$	Cl ⁻	$7,9 \times 10^{-8}$	$76,3 \times 10^{-4}$
K ⁺	$7,6 \times 10^{-8}$	$73,5 \times 10^{-4}$	Br ⁻	$8,1 \times 10^{-8}$	$78,4 \times 10^{-4}$
Rb	$8,0 \times 10^{-8}$	$77,5 \times 10^{-4}$	I ⁻	$8,0 \times 10^{-8}$	$76,9 \times 10^{-4}$
Cs ⁺	$8,0 \times 10^{-8}$	$77,5 \times 10^{-4}$	NO ₃ ⁻	$7,4 \times 10^{-8}$	$71,5 \times 10^{-4}$
	$7,6 \times 10^{-8}$	$73,5 \times 10^{-4}$	CH ₃ COO ⁻	$4,2 \times 10^{-8}$	$40,9 \times 10^{-4}$
Mg ²⁺	$5,5 \times 10^{-8}$	$106,1 \times 10^{-4}$	CO ₃ ²⁻	$7,2 \times 10^{-8}$	$138,6 \times 10^{-4}$
Al ³⁺	$6,5 \times 10^{-8}$	$183,2 \times 10^{-4}$	SO ₄ ²⁻	$8,3 \times 10^{-8}$	$159,6 \times 10^{-4}$



Среди катионов катион лития Li^+ имеет самый малый размер и сильнее всех ионов гидратируется и характеризуются наименьшей абсолютной скоростью движения. Имеющие приблизительно одинаковый размер ионы Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} показывают незначительное увеличение абсолютной скорости движения с увеличением заряда иона, так как у этих ионов резко увеличивается гидратная оболочка. Самой высокой абсолютной скоростью движения обладают ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ионы. Этот факт можно объяснить с помощью так называемого «эстафетного механизма» перемещения этих ионов.



В обоих случаях происходит перескок протона: либо от гидроксония на молекулу воды, либо от молекулы воды на гидроксид-ион.

Повышение температуры влияет на абсолютную скорость движения ионов путем дегидратации и уменьшения вязкости среды, что способствует увеличению скорости перемещения ионов.

Удельная электрическая проводимость

$$R = \rho \frac{l}{S};$$

R – сопротивление проводника

ℓ – длина

S – площадь поперечного сечения

ρ- удельное сопротивление – это сопротивление проводника длиной 1 м и поперечным сечением 1 м²

$$L = \frac{1}{R}; \quad [\text{Ом}^{-1} = \text{См (Сименс)}]$$

L – электрическая проводимость

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1 \text{ S}}{\rho l}; \quad \frac{1}{\rho} = \kappa \text{ (каппа)}$$

Удельная эл. проводимость (κ) – это электропроводимость раствора электролита, между электродами площадью 1 м^2 , помещенных на расстоянии 1 м , находящегося в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м , т.е. электропроводимость 1 м^3 раствора электролита.

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l}$$

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{\text{м}}{\text{Ом} \cdot \text{м}^2} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1})$$

**Удельная электрическая проводимость
может быть вычислена по формулам:**

Для слабых электролитов: $\kappa = F \cdot c \cdot \alpha (\omega_A + \omega_K)$

Для сильных электролитов: $\kappa = F \cdot c \cdot f_a (\omega_A + \omega_K)$

где, F - число Фарадея, c – концентрация (моль / м³)

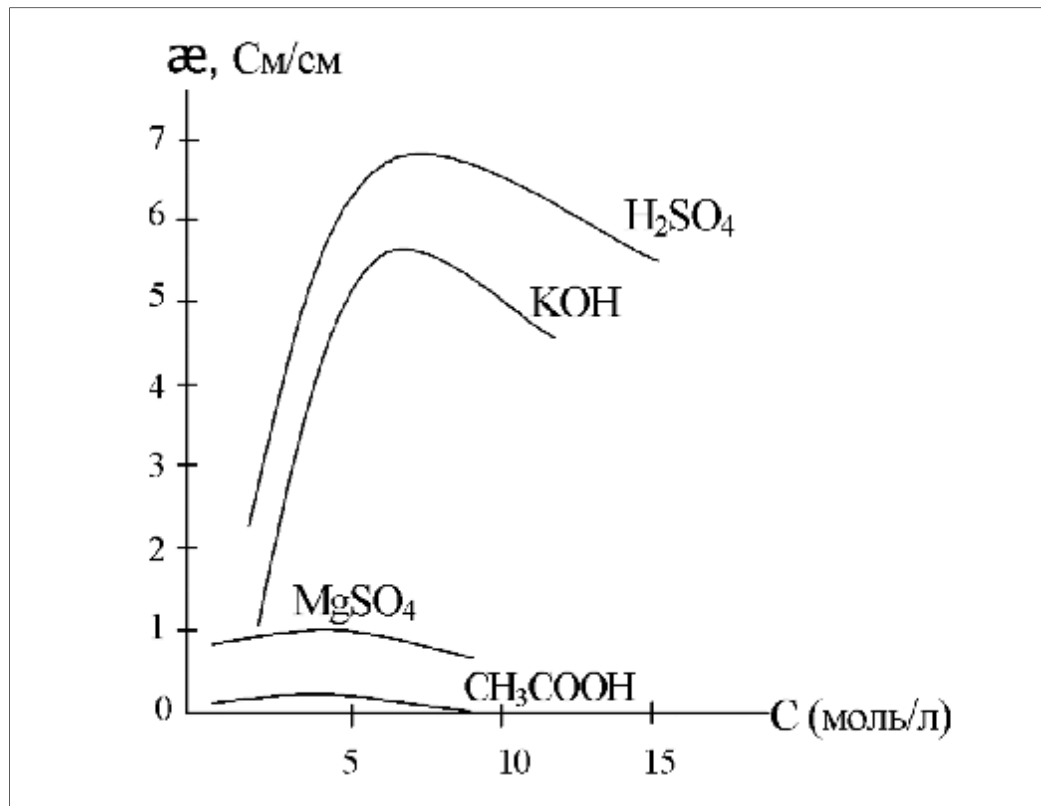
α - степень диссоциации, f_a – коэфф. активности

ω - абс. скорость движения ионов [м² · В⁻¹ · с⁻¹]

*Удельная электрическая проводимость
биологических жидкостей и тканей*

Биосубстрат	ρ, См · м⁻¹
Моча	2,00
Спинно-мозговая жидкость	1,80
Плазма крови	1,55
Желудочный сок	1,15
Мышечная ткань	0,70
Цельная кровь	0,54
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Кость	$5 \cdot 10^{-7}$

Изотермы удельной электрической проводимости




Анализ этих изотерм позволяет назвать некоторые причины, от которых зависит значение κ .

1. Природа электролита.

κ максимальна для растворов сильных кислот и несколько меньше — сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H_3O^+ и OH^- .

Наименьшие значения во всем диапазоне концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов (CH_3COOH) в связи с низкой концентрацией ионов ($\alpha \ll 1$).



2. Удельная электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита до некоторых максимальных значений, так как увеличивается число ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает уменьшаться, несмотря на рост концентрации электролита. Такая зависимость χ от C у сильных электролитов связана с уменьшением подвижности ионов, а у слабых электролитов – с уменьшением степени электролитической диссоциации электролита.

При разведении (величина обратная концентрации) наблюдаются те же закономерности.

С увеличением температуры удельная электрическая проводимость растет. Это обусловлено, в основном, дегидратацией ионов и уменьшением вязкости среды, т.е. уменьшением сопротивления движению ионов.

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов

Молярная электрическая проводимость – электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м и градиенте потенциала 1В/м. Между удельной электрической проводимостью и молярной электрической проводимостью (λ_m) существует зависимость:

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C}; \quad \frac{\text{См} \cdot \text{м}^{-1}}{\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}} = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

Обычно молярная концентрация характеризуется количеством вещества в 1 дм³ (1л), а не в 1м³. В этом случае соотношение имеет вид:

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}; \quad C (\text{моль / л})$$

Иногда используют также понятие эквивалентной электропроводимости λ , которая получается, если в формуле $\lambda_m = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}$ вместо молярной концентрации использовать концентрацию, называемую молярной концентрацией эквивалента (нормальность).

Эквивалентную электропроводимость обычно измеряют в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$, используют также единицы $\text{См}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$ и $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$.

Молярная электропроводимость равна произведению эквивалентной электропроводимости на число эквивалентов в одном моле вещества.

Молярную электрическую проводимость, как и удельную, можно рассчитать теоретически:

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha \cdot (\omega_A + \omega_K) - \text{для слабых электролитов}$$

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C} = \frac{F \cdot C \cdot \alpha (\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot \alpha (\omega_K + \omega_A)$$

$$\kappa = F \cdot C \cdot f_a \cdot (\omega_A + \omega_K) - \text{для сильных электролитов}$$

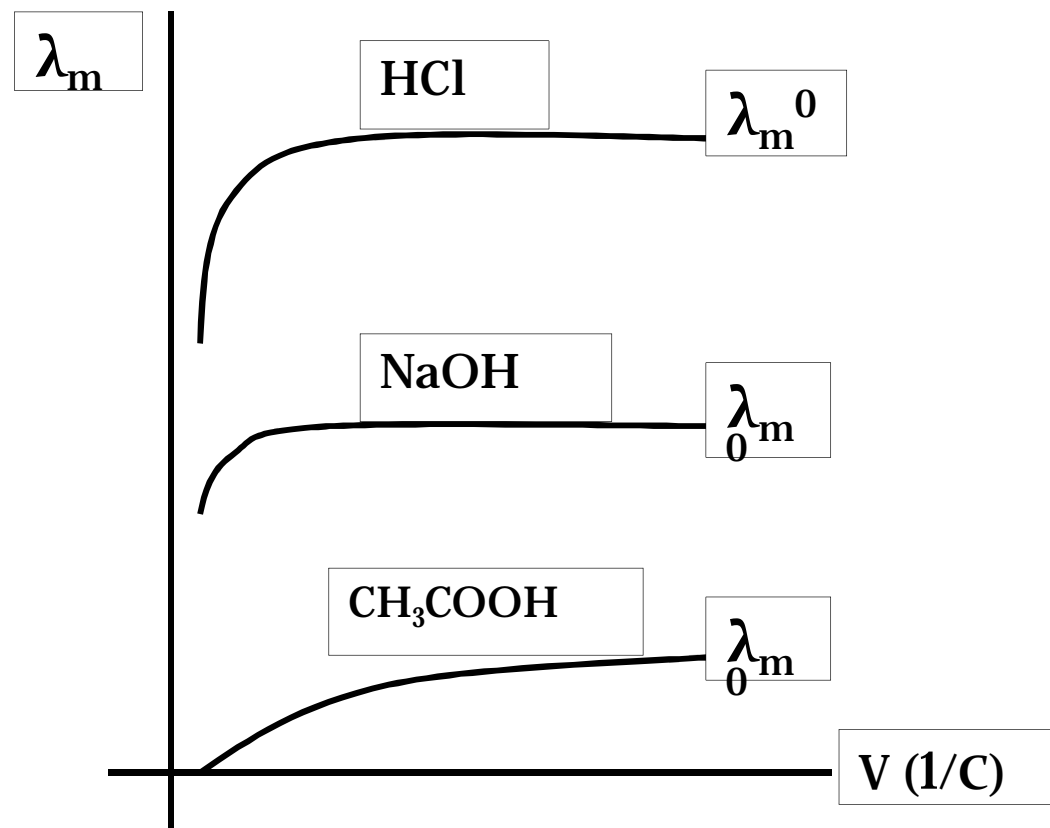
$$\lambda_m = F \cdot f_a (\omega_K + \omega_A)$$

Значение молярной электрической проводимости при бесконечном разведении называется предельной молярной электрической проводимостью и обозначается λ_m^0 .

В предельно разбавленном растворе слабые электролиты полностью распадаются на ионы ($\alpha = 1$), а в растворе сильного электролита отсутствует межйонное взаимодействие ($f_a \approx 1$),

абсолютная скорость движения ионов достигает предельных значений, поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной.

Зависимость молярной электрической проводимости растворов электролитов от разведения



Для *слабых* электролитов:

$\uparrow V$, $\uparrow \alpha$, \uparrow число ионов, $\uparrow \lambda_m$;
 λ_m^0 – полная ионизация ($\alpha=1$)

Для *сильных* электролитов:

$\uparrow V$, \downarrow сила межоионного вз-я, $\uparrow f_a$, $\uparrow \lambda_m$;
 λ_m^0 – полное отсутствие межоионного вз-я
($f_a = 1$)

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении λ_m всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости λ_m^0 . Отношение этих величин, т.е. λ_m/λ_m^0 характеризует:

а) для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора, т.е. $\lambda_m/\lambda_m^0 = \alpha$ (соотношение Аррениуса)

б) для сильного электролита – коэффициент активности (f_a) при данной концентрации, т.е. $\lambda_m/\lambda_m^0 = f_a$

Если при бесконечном разбавлении растворов слабых электролитов $\alpha \approx 1$, а растворов сильных электролитов $f_a \approx 1$, то для растворов сильных и слабых электролитов при бесконечно разведении их растворов молярная электропроводимость электролитов зависит только от абсолютных скоростей движения ионов к электродам.

$$\lambda_m^0 = F (\omega_A + \omega_K) \quad (1)$$

Так как $U = F \times w$, то:

$$\lambda_m^0 = U_K + U_A \quad (2)$$

Из последнего уравнения следует, что сумма подвижностей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости при бесконечном разведении.

Часто подвижность катиона U_K обозначают λ_K^0 и называют предельной проводимостью катиона, а подвижность аниона U_A обозначают λ_A^0 . Тогда уравнение (2) имеет следующий вид:

$$\lambda_m^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0 \quad (3)$$

Отсюда следует, что сумма предельных проводимостей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости электролита при бесконечном разведении.

Например, предельная молярная электрическая проводимость уксусной кислоты будет равна:

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_m^0(\text{H}^+) + \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COO}^-).$$

Уравнения (1), (2) и (3) выражают закон о независимом движении ионов в бесконечно разбавленных растворах электролитов (закон Кольрауша).

Кроме предельной подвижности иона часто пользуются понятием числа переноса. Числом переноса данного иона называется доля тока, переносимая этим ионом в растворе. В случае бинарного электролита имеем:

$$t_K = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_A}; \quad t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A}$$

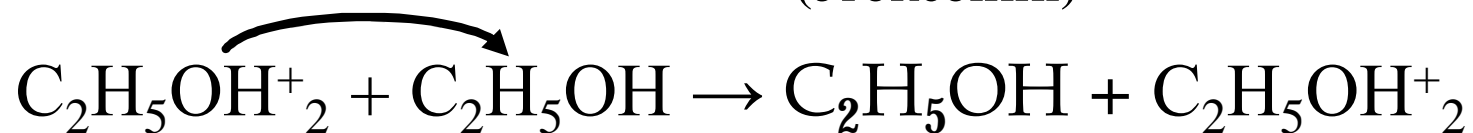
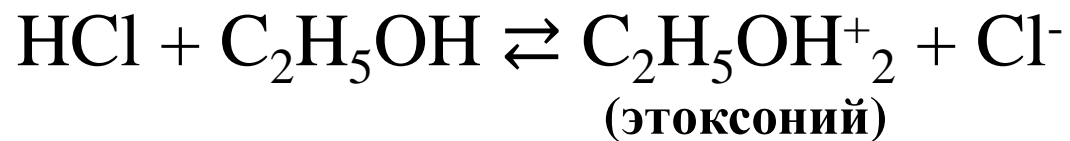
где λ_K и λ_A - молярные электропроводимости катиона и аниона при данном разбавлении раствора.

Для бесконечно разбавленного раствора получаем предельные числа переноса для бинарного электролита:

$$t_K = \lambda_K^0 / \lambda^0 \quad t_A = \lambda_A^0 / \lambda^0$$

Следовательно, определяя λ^0 сильных электролитов и зная числа переноса ионов, можно найти λ_K^0 и λ_A^0 для различных ионов.


В неводных растворах подвижность ионов а, следовательно, и электропроводимости, во многих случаях меньше, чем в водных. Например, аномально высокая подвижность иона гидроксония H_3O^+ (меньшая, чем в водных растворах) сохраняется только в метиловом и этиловом спиртах. Относительно высокая электропроводимость хлористого водорода в спиртовых растворах обусловлена сходным строением молекул воды и спирта и значительным сродством этих молекул к протону.



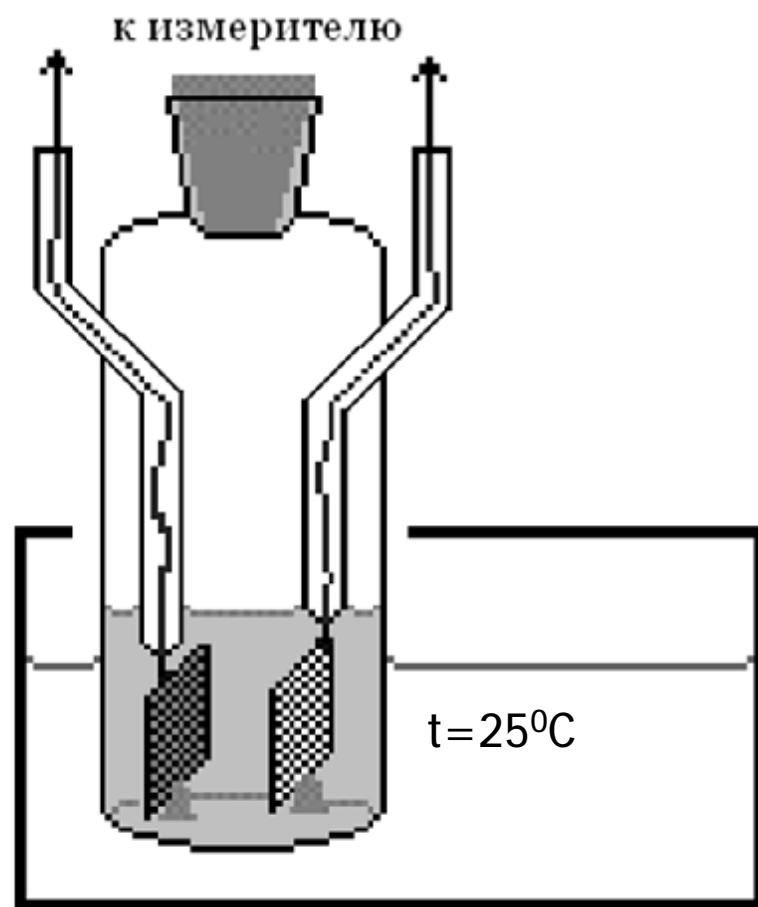
Было показано, что произведение подвижности, а следовательно и электропроводимости, на вязкость не зависит от типа растворителя и является величиной постоянной (если радиус иона тоже остается постоянным):

$$U^0 \cdot \eta^0 = \text{const} \text{ и } \lambda^0 \cdot \eta^0 = \text{const}$$

Это равенство называется правилом Вальдена (1906)



**Использование
кондуктометрических
измерений в физико-
химических и медико-
биологических
исследованиях**



Кондуктометрия - это совокупность ф.-х. методов исследования, основанных на измерении сопротивления (электропроводности) изучаемых объектов, представляющих собой проводники электрического тока второго рода. Экспериментально определив электропроводность, можно оценить силу электролита.

При помощи кондуктометрии можно определить:

- Ø Ионное произведение воды
- Ø рН раствора
- Ø Константу и степень диссоциации слабого электролита
- Ø Коэффициент электр. проводимости р-ра сильного электролита
- Ø Растворимость и константу растворимости труднорастворимых веществ
- Ø Концентрацию слабых кислот и оснований; окрашенных растворов или растворов с осадком (мутных растворов)

Физико-химические исследования:
Определение α и K_d слабого электролита
 α определяется экспериментально (кондуктометр)

$$\alpha = F \cdot C \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\text{a}}) \quad (1)$$


$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \alpha$$

$$\lambda_m = F \cdot \alpha \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\text{a}}) \quad (2)$$

$$\lambda_m^0 = F \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\text{a}}) \quad (3)$$

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

$$K_d = \frac{\lambda_m^2 \cdot C}{(\lambda_m^0)^2 \cdot \left(1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_m^0}\right)} = \frac{\lambda_m^2 \cdot C}{\lambda_m^0 (\lambda_m^0 - \lambda_m)}$$


$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = f_a$$

$$\frac{\lambda_K + \lambda_A}{\lambda_K^0 + \lambda_A^0} = f_a$$

λ_K, λ_A – электропроводимости катиона и аниона при данном разведении

λ_K^0, λ_A^0 – электропроводимости катиона и аниона при бесконечном разведении

Определение *растворимости и константы растворимости труднорастворимых веществ*

$$K_s (\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$



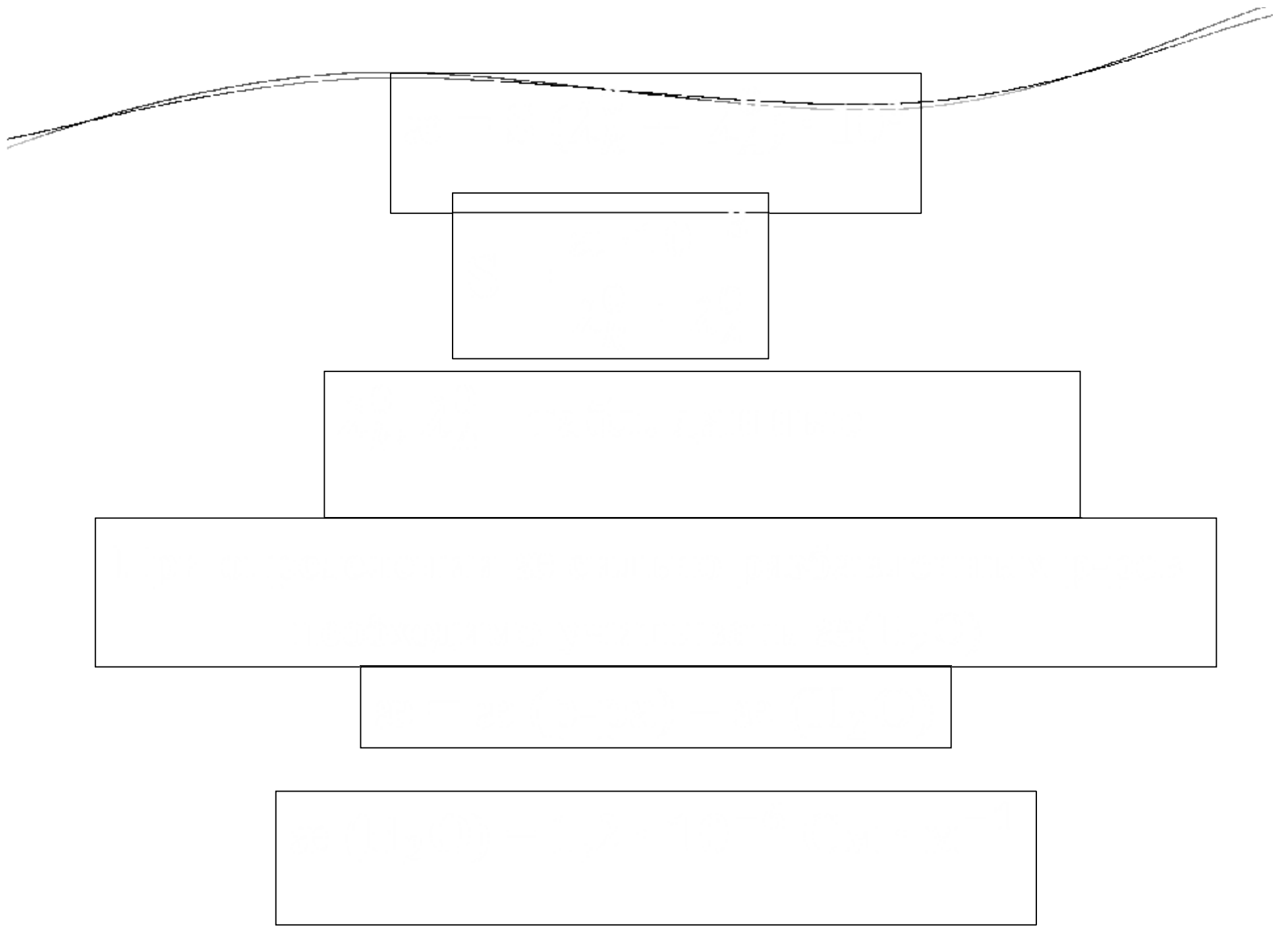
$$K_s (\text{PbI}_2) = a_{\text{pb}} \cdot a$$

В сильно разбавленном растворе $f_a \rightarrow 1$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = S \text{ моль/дм}^3, \quad C(\text{I}^-) = 2S \text{ моль/дм}^3$$

$$K_s = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{I}^-) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3,$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

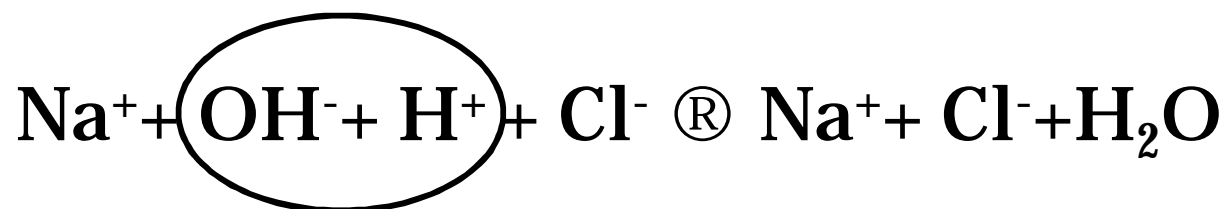
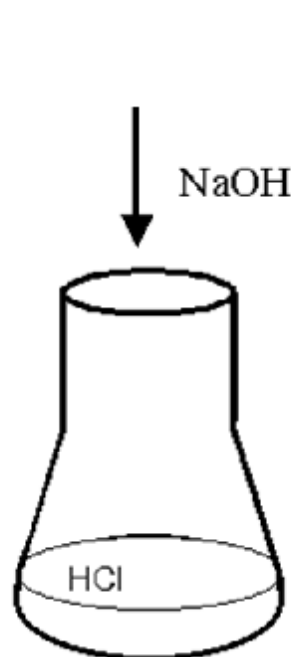


Кондуктометрическое титрование

$$U(\text{OH}^-) \approx 199,2 \cdot 10^{-4}$$

$$U(\text{H}^+) \approx 349,8 \cdot 10^{-4}$$

ВЫСОКОПОДВИЖНЫЕ ИОНЫ

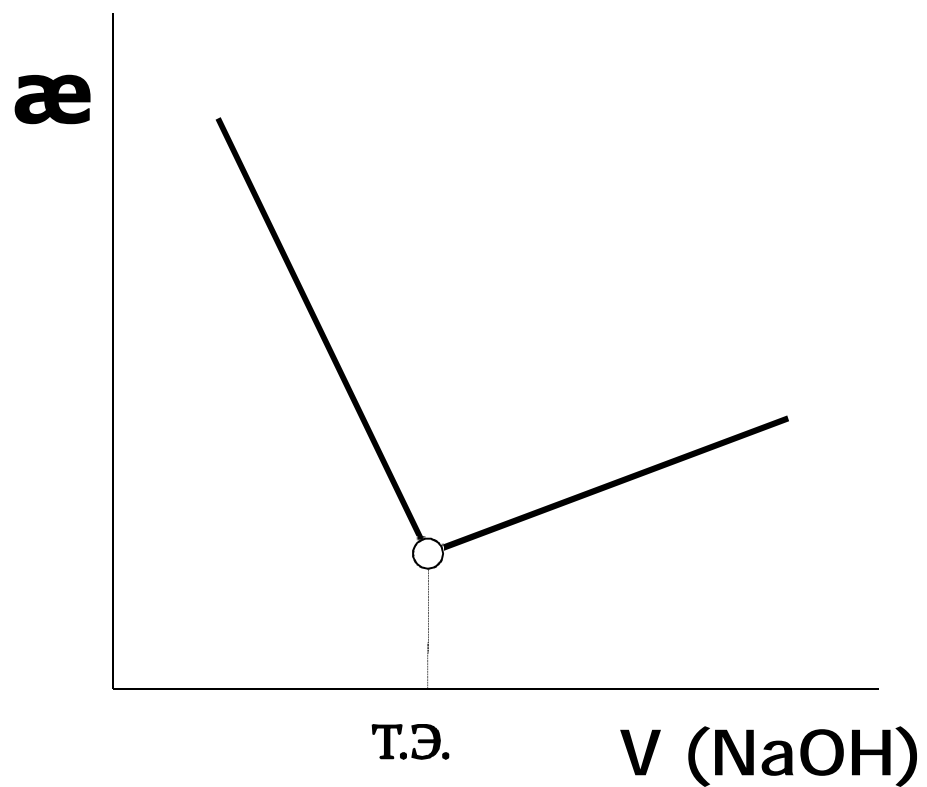


МАЛОПОДВИЖНЫЕ ИОНЫ

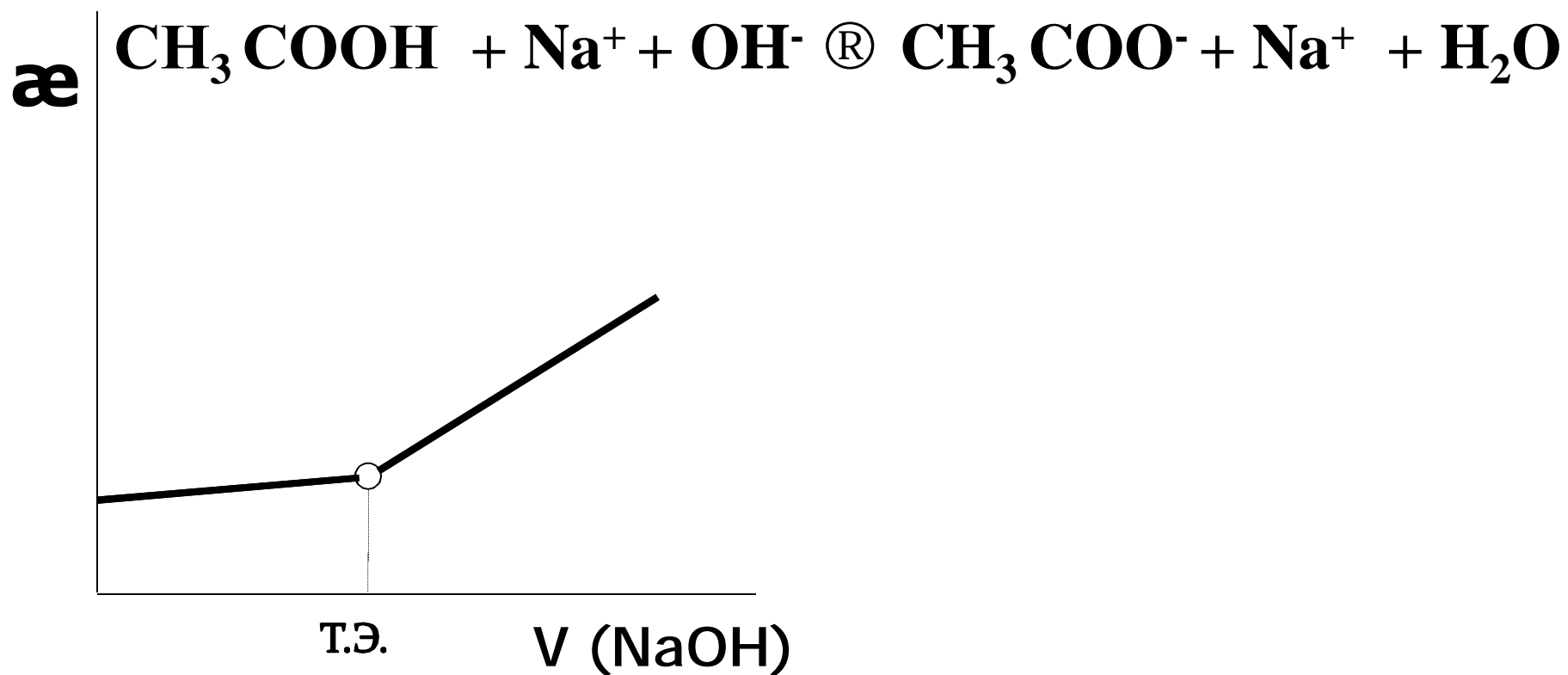
$$U(\text{Na}^+) = 50,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1}$$

$$U(\text{Cl}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4}$$

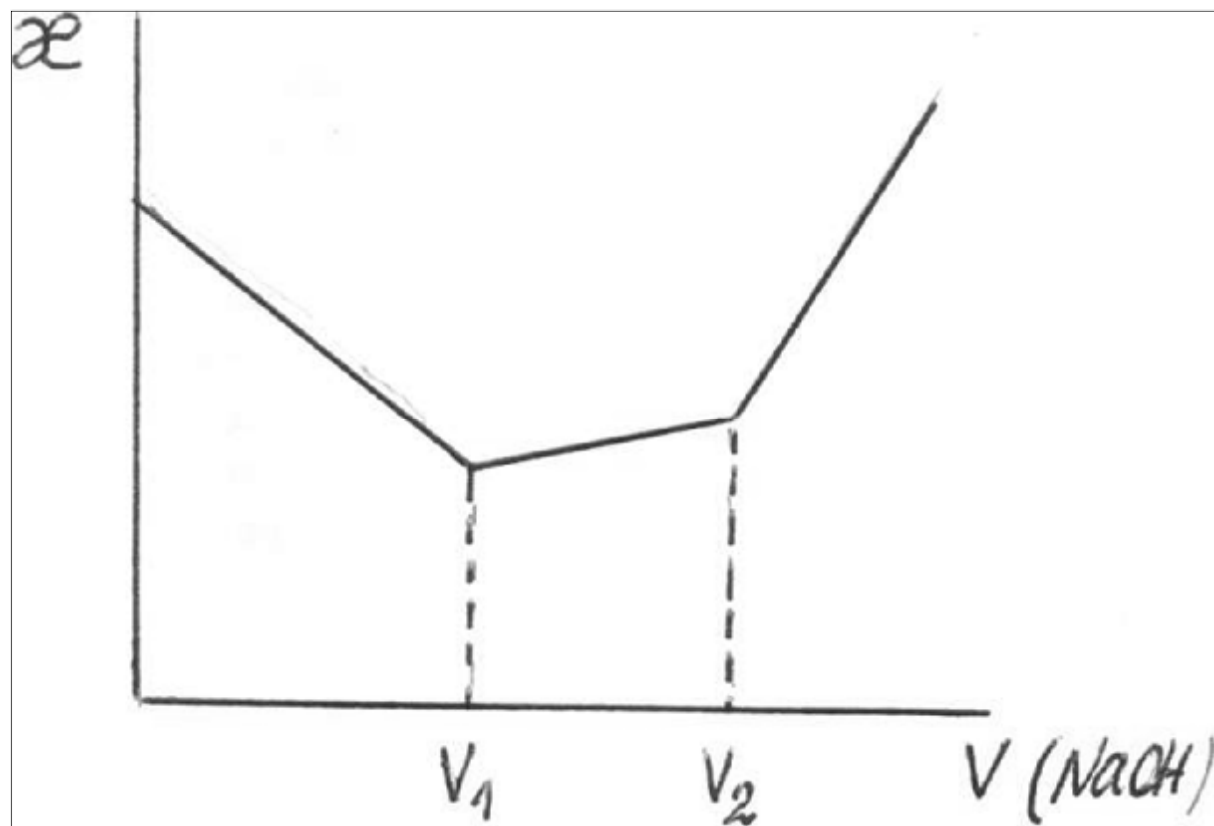
Кривая титрования *сильной* кислоты щелочью



Кривая титрования *слабой* кислоты щелочью



Кривые титрования смеси уксусной и соляной кислот



Медико-биологические исследования:
1. Изучение кинетики ферментативной
активности

ЖИРЫ $\xrightarrow{\text{липаза}}$ жирные кислоты + глицерин

АЦЕТИЛХОЛИН $\xrightarrow{\text{ацетилхолинэстераза}}$ холин + CH_3COOH

В обоих случаях наблюдается увеличение удельной электропроводимости κ

2. Определение содержания электролитов:

✓ в биологических объектах:

- Ø плазме и сыворотке крови,**
- Ø желудочном соке,**
- Ø тканевой жидкости и др.,**

✓ а также в водах минеральных источников и в продуктах питания.

3. Измерение сопротивления лежит в основе реографии – метода , позволяющего определить кровенаполнение органов и перераспределение крови между органами.


4. При изучении действия повреждающих факторов.

Вследствие тепловых и химических ожогов, механических травм, действия жёсткого электромагнитного излучения электрическая проводимость повреждённых тканей увеличивается из-за нарушения проницаемости, а в некоторых случаях и целостности мембран.

При воспалительных процессах сначала наблюдается понижение электрической проводимости, что объясняется переходом части межклеточной жидкости внутрь клеток, а затем – повышение, что, как и в случае действия повреждающих факторов, объясняется нарушением проницаемости мембран.

5. При анализе и контроле качества лекарственных препаратов:

- Ø слабых кислот и веществ кислотного характера – фенобарбитала, сульфадимезина, тимола;**
- Ø слабых оснований – кофеина, амидопирина; солей слабых оснований – дибазола, папаверина и др.**



6. В санитарно – гигиенических лабораториях :

**Ø для контроля процесса очистки и качества
ВОДЫ**

Ø для определения содержания вредных примесей:

- **в воздухе,**
- **воде,**
- **пищевых продуктах...**